

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09275042 A**

(43) Date of publication of application: **21.10.97**

(51) Int. Cl.

**H01G 9/058
C01B 31/12**

(21) Application number: **08262300**

(22) Date of filing: **12.09.96**

(30) Priority: **09.02.96 JP 08 46912**

(71) Applicant: **HONDA MOTOR CO LTD**

(72) Inventor: **OKI NAOHIKO
NOGUCHI MINORU
KOYAMA SHIGEKI**

(54) **ACTIVATED CHARCOAL FOR ORGANIC
SOLVENT-BASED ELECTRIC DOUBLE LAYER
CAPACITOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase electric double layer capacity by clarifying the elements governing static density of activated charcoal by baking vinyl chloride-based resin and then activating alkali.

SOLUTION: At first, vinyl chloride-based resin is baked and carbonized, and it is desired to give a temperature of more than 2000°C for the baking which is higher than

the first stage weight decrease start temperature by heat analysis. This carbonized matter is activated with alkali and activated charcoal for electrode can be created but potassium hydroxide is best suited as an activating agent to be used for alkali activation. Also, activating temperature of 500 to 1000°C and activating time of 1 to 20 hours are desired. The activated charcoal thus obtained is able to improve the weight static density of electrode when used in a capacitor if the mode of pore distribution is located between 10 and 20 angstrom.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-275042

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058			H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
C 0 1 B 31/12			C 0 1 B 31/12	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-262300

(22) 出願日 平成8年(1996)9月12日

(31) 優先権主張番号 特願平8-46912

(32) 優先日 平8(1996)2月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 沖 尚彦

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72) 発明者 野口 実

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72) 発明者 小山 茂樹

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 有機溶媒系電気二重層コンデンサ電極用活性炭

(57) 【要約】

【課題】 活性炭の静電密度を左右する要素を究明し、電気二重層容量の大きなコンデンサを得ること。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂を焼成しアルカリ賦活することにより、TEM画像解析法による細孔分布の最頻値が10～20オングストロームの間にある活性炭を作製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂を焼成したのち、アルカリ賦活してなることを特徴とする有機溶媒系電気二重層コンデンサ電極用活性炭。

【請求項2】 TEM画像解析法による活性炭の細孔分布の最頻値が10～20オングストロームの間にある請求項1記載の有機溶媒系電気二重層コンデンサ電極用活性炭。

【請求項3】 TEM画像解析法による活性炭の細孔分布の最頻値が13±2オングストロームである請求項2記載の有機溶媒系電気二重層コンデンサ電極用活性炭。

【請求項4】 塩化ビニル系樹脂を、熱分析による第1段目の重量減少温度～2,000℃で焼成したのち、アルカリ賦活を、水酸化カリウムを用いて、賦活温度500～1,000℃で、1～20時間行うものである請求項1～3のいずれか1項記載の有機溶媒系電気二重層コンデンサ電極用活性炭。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液を使用した電気二重層コンデンサの電極に用いられる活性炭に関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、ファラッド級の大容量を有し、充放電サイクル特性にも優れることから、電子機器のバックアップ電源、車載のバッテリーなどの用途に使用されている。電気二重層コンデンサの電極には、微細な細孔を有する活性炭が用いられているが、電気二重層コンデンサを、より小型化・軽量化・大容量化するために、静電密度の大きな活性炭が求められている。このため、静電密度の大きな活性炭を得るべく、活性炭の各種特性について検討されており、例えば「電極中の活性炭重量当たりの重量静電密度と活性炭の比表面積とは、ほぼ直線的な比例関係にあり、活性炭電極上の電気二重層容量は、炭種や細孔特性に影響を受けずほぼ一定である」とする仮説が提言されている（電気化学, 59, No. 7, p. 607-613, 1991）。

【0003】しかし、水銀電極などで観測される電気二重層容量は20μF/cm²程度であるから、1,500m²/ccの表面積を有する活性炭の電気二重層容量は、理論的には75F/ccとなるはずであるのに対し、実際の電気二重層容量は13F/cc程度にしかない。また、同じ比表面積を有する活性炭どうしても、その電気二重層容量が全く異なる場合もある。そこで、本発明者らは、上記仮説が、分析の限界が約10オングストロームであるチッ素ガス吸着によるBET法で計測された比表面積に基づいてなされていることに着目し、上記仮説を検証すべく、10オングストローム未満の微細な細孔も分析できる特殊な画像解析を行い、比表

面積の異なる電極用活性炭について静電密度と比表面積の関係調べたところ、両者の間には、直線的な比例関係は存在せず、静電容量を左右する要素が他に存在するとの結論が得られた。なお、従来の電極用活性炭について、下記実施例と同様の方法で試験した結果を図18に示した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる技術的背景の下でなされたものであり、活性炭の静電密度を左右する要素を究明し、電気二重層容量の大きなコンデンサを得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、塩化ビニル系樹脂を焼成したのち、アルカリ賦活してなることを特徴とする有機溶媒系電気二重層コンデンサ電極用活性炭を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の活性炭の出発原料は、塩化ビニル系樹脂である。塩化ビニル系樹脂から活性炭を作製するために、まず塩化ビニル系樹脂を焼成して炭化する。

【0007】塩化ビニル系樹脂の熱分析を行うと、通常、2段階の重量減少を示す。始めの重量減少は樹脂の分解によるもので、ここである程度の炭素骨格が形成される。次に現れる2段階目の重量減少は、塩素、水素、側枝の脱離によるものである。このため、本発明においては、焼成温度は、熱分析による1段目の重量減少開始温度以上、2,000℃以下とすることが好ましい。さらには、2段階目の重量減少で生じた分子レベルの細孔が電気二重層コンデンサの静電容量の向上をもたらすことから、焼成温度は、重量減少開始温度以上、1,000℃以下の温度であることがより好ましい。焼成温度が2,000℃を超えると、賦活が進行し難くなる恐れがある。

【0008】焼成方法としては、塩化ビニル系樹脂の2段階目の重量減少開始温度まではどのような昇温速度でもよいが、重量減少開始温度から重量減少終了温度までは、20～150℃/時間、好ましくは40～100℃/時間の昇温速度で昇温することが好ましい。また、重量減少終了温度から焼成温度までは、100～300℃/時間、好ましくは150～250℃/時間の昇温速度で昇温することが好ましい。また、焼成時間は、0～24時間が好ましく、特に0.5～5時間がより好ましい。ここで、焼成時間とは、焼成温度到達後の時間である。焼成雰囲気は、チッ素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスであることが好ましい。

【0009】本発明では、塩化ビニル系樹脂から得られた炭化物をアルカリ賦活することで、電極用活性炭となす。アルカリ賦活に用いる活性化剤としては、細孔直径20オングストローム以下の細孔が得られ易いことか

ら、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの金属イオンの塩類または水酸化物が好ましく、中でも、水酸化カリウムが好適である。

【0010】アルカリ賦活の方法は、通常の方法で行うことができ、例えば、炭化物と活性剤を混合したのち、不活性ガス気流中で加熱することにより行う方法、炭化物の材料である塩化ビニル系樹脂にあらかじめ活性化剤を担持させたのち加熱して、炭化および賦活の工程を行う方法、炭化物を水蒸気などのガス賦活法で賦活したのち、活性化剤で表面処理する方法が挙げられる。

【0011】炭化物は、粒子内の賦活を均一に行うために、賦活前に粒径0.1~300 μm 、特に1~100 μm に粉碎しておくことが好ましい。粒径が0.1 μm 未満であると、コンデンサの電極とした際に自己放電特性に悪影響が見られ、一方、300 μm を超えると、粒子内で均一な賦活が行い難くなる恐れがある。

【0012】活性化剤として、水酸化カリウムなどの一価の塩基を用いる場合には、炭化物と活性化剤との割合は、重量比で、1:1~4が好ましく、さらに1:1.5~3がより好ましく、特に1:1.8~2.2が最も好ましい。炭化物1重量部に対する活性化剤の割合が、1重量部未満であると、賦活が充分に進行せず、一方、4重量部を超えると、体積当たりの静電容量が低下する恐れがある。

【0013】賦活の温度は、500~1,000 $^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に800 $^{\circ}\text{C}$ 付近がより好ましい。賦活温度が500 $^{\circ}\text{C}$ 未満であると、賦活が進行せず、静電容量が小さくなり、一方、1,000 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、賦活化率が極端に低下し好ましくない。

【0014】賦活時間は、1~20時間が好ましく、特に10~15時間がより好ましい。賦活時間が1時間未満であると、コンデンサの電極として用いた際の内部抵抗が増大し、一方、20時間を超えると、単位体積当たりの静電容量が低下する。

【0015】このようにして得られた活性炭は、その細孔分布が、10~20オングストロームの間に最頻値を有するものであることが好ましい。細孔直径がこのようなものであると、これをコンデンサに用いた場合に、電極の重量静電密度の向上が認められる。このことは、活性炭の細孔のうちの大部分が、電解液中で溶媒和している電解イオンが吸着しやすい状態、例えば適当な大きさとなり、電気二重層に寄与する細孔の割合が格段に大きくなることによるものと考えられる。概念図を図1に示す。

【0016】特に、本発明の活性炭は、その細孔分布が、13オングストローム付近に最頻値を有するものであることが好ましい。ここでいう最頻値とは、相対頻度のうち最も大きい度数を示す細孔直径をいう。また、13オングストローム付近とは、厳密な意味で細孔直径が13オングストロームである必要はなく、13オングス

トローム前後の範囲、例えば13 \pm 2オングストローム程度の範囲を含むことを意味する。細孔直径の最頻値が、13オングストローム付近であることにより、現在知られている有機溶媒系電気二重層コンデンサ用電解液のイオン径に対し、好適な細孔となる。すなわち、イオンが速やかに吸着できる最小の孔径となることにより、体積当たりの静電容量が大きくなる。このため、活性炭の細孔のうち、細孔直径が10オングストローム未満のものが多くなると、イオンの吸着量が低下し、静電容量が小さくなり、一方、20オングストロームを超えるものが多くなると、体積当たりの静電容量が低下する。

【0017】活性炭の細孔分布は、透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」という）の画像をもとに、これを二値化して得られた画像（以下、「二値化画像」という）のフーリエ変換により得られるパワースペクトルによる画像解析を行う方法により求める（以下、この方法を「TEM画像解析法」という）。

【0018】TEM画像解析法によると、従来のチッ素ガス吸着法では分析が不可能であった、10オングストローム未満の微細孔についても分析が可能となる上、細孔の形状まで特定することが可能となる。

【0019】細孔の分析は、10オングストローム未満の微細孔を分析することができる方法であれば、TEM画像解析法に限られない。このようにして作製された、本発明の電極用活性炭は、結着剤などを使用して成形され、有機溶媒系電気二重層コンデンサ電極として用いられる。

【0020】このときに用いられる電解質としては、過塩素酸、6フッ化リン酸、4フッ化ホウ酸、トリフルオロアルキルスルホン酸のテトラフルオロメタンスルホン酸のテトラアルキルアンモニウム塩、またはアミン塩などが挙げられる。電解質は、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニトロエタンなどの極性溶媒に溶解された状態で使用される。電解液の濃度は、好ましくは0.1~3モル/リットルであり、特に0.5~1.5モル/リットルがより好ましい。

【0021】また、セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエステル、PVDF、セルロースなどのシートが用いられる。

【0022】本発明の電極用活性炭を用いた有機溶媒系電気二重層コンデンサの一例を、図17に示す。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、以下の部および%は、重量基準である。

【0024】実施例1~5

活性炭の作成

塩化ビニル系樹脂（PVC）をチッ素雰囲気中で、図2に示した焼成温度プロファイルで焼成し、炭化物としたのち、この炭化物を粉碎した。この炭化物に2倍重量の水酸化カリウムを添加混合し、チッ素ガス対流下で表1の賦活条件で炭化物をアルカリ賦活し電極用活性炭となした。炉冷後、活性炭を十分に水洗いしてアルカリ分を除去したのち、乾燥した。なお、この塩化ビニル系樹脂についての熱重量測定の結果を図3に示した。

【0025】得られた電極用活性炭について、TEM画像解析法による細孔分布の測定、およびチッ素ガス吸着法による比表面積の測定を行った。細孔分布を図4～8に、比表面積を図9および表2に示す。なお、細孔分布の測定および比表面積の測定は、次の方法により行った。

【0026】（a）細孔分布の測定

加速電圧を120kVとした透過型電子顕微鏡〔フィリップス社製、CM120〕で、倍率20万倍の電極用活性炭の画像を得、これをさらに30倍に拡大して印画紙に焼き付けたものを原画像とした。次いで、原画像を高分解能のイメージスキャナー〔AGFA社製、Studio Scan II Si〕で読み込んで、二値化画像を得た。得られた二値化画像に表出されたそれぞれの細孔の面積と、その細孔の縦方向と、横方向の画像データを求め、これらのデータを解析して、それぞれの細孔の縦方向と横方向の大きさと形状を特定したのち、細孔を形状別に分類し、該形状別に分類されたすべての細孔の細孔直径を統計的に集計し、細孔分布を表わした。

【0027】（b）比表面積の測定

* 比表面積測定装置〔Micromeritics社製のFlow SorbII2300〕を用いて、BET一点法で測定した。

【0028】充放電サイクル試験

得られた電極用活性炭81部に、導電材としてデンカブラック〔電気化学工業（株）製、粒状〕を9部、結着材としてフッ素樹脂〔三井デュボンフルオロケミカル（株）製、テフロン6J〕を10部添加混合し、これをプレスしてφ20mmの電極を作製した。この電極を、PVDFシート〔日本ミリポア（株）製、JMWP〕をセパレータとし、テトラエチルアンモニウム4フッ化ホウ素のプロピレンカーボネート溶液（1モル/1リットル）を電解質として用いて、試験セルを組み立てた。この電池セルについて、充電終止電位4V、放電終止電位0V、充放電電流5mAで充放電を繰り返した。この電極の電極密度および静電容量を測定した。その結果を図10～11および表2に示した。

【0029】比較例1～4

活性炭の出発原料として、塩化ビニル系樹脂以外の、表1に示した材料を用いたこと以外は、実施例1と同様に電極用活性炭を作製し、電池セルを組み立てた。電極用活性炭のTEM画像解析法による細孔分布を図12～15に、チッ素ガス吸着法による比表面積を表2に示した。また、充放電サイクル後の、電極密度および静電容量を測定した。その結果を表2に示した。

【0030】

【表1】

	出発原料	比表面積 (m^2/g)	最頻値 (オングストローム)
実施例1	PVC	370	13.6
実施例2	PVC	442	14.0
実施例3	PVC	586	13.8
実施例4	PVC	481	14.1
実施例5	PVC	570	15.0
比較例1	フェノール	871	19.0
比較例2	石油コークス	1,870	22.0
比較例3	石油コークス	2,308	13.0
比較例4	フェノール	2,827	19.0

【0031】

【表2】

	電極密度 (g/cm ³)	重量静電密度 (F/g)	体積静電密度 (F/cc)
実施例 1	0.875	32.0	28.0
実施例 2	0.855	34.7	29.7
実施例 3	0.810	38.1	30.9
実施例 4	0.806	38.0	31.1
実施例 5	0.780	39.3	28.0
比較例 1	0.74	5.94	4.40
比較例 2	0.71	28.7	20.4
比較例 3	0.49	45.7	22.4
比較例 4	0.45	39.4	17.7

【0032】図4～8、表1によると、実施例1～5の電極用活性炭はいずれも、10～20オングストロームの細孔直径の累積相対頻度が全体の半分以上であり、かつ13オングストローム付近の最頻値を有する細孔分布となった。このため、本発明によると、容易に所望の細孔分布を示す活性炭が得られることが分かった。また、表2によると、実施例1～5の電極用活性炭を用いた電極は、静電密度、特に体積静電密度に優れることが分かった。

【0033】さらに、図9によると、チッ素ガスを用いた測定方法による比表面積は、賦活時間が10時間までの実施例1～3においては賦活時間との相関関係が認められたが、賦活時間が10時間を超えている実施例4～5においては相関関係が認められなかった。これに対し、図10によると、賦活時間が長くなるにつれて、電極用活性炭の密度が低下した。このため、図11からも明らかなように、単位容積当たりの静電容量は、賦活時間が10～15時間の実施例3～4が極大値を示すことが分かった。このことから、実施例3～4の電極用活性炭には、密度を低下させずにイオンの吸着する細孔が開いているということが出来る。

【0034】一方、所望の細孔分布を示した比較例3の電極用活性炭を除いては、十分な静電密度は得られなかった。また、比較例3の電極用活性炭は、実施例1～5よりも重量静電密度は格段に大きく、実施例1～5と大差ないが、体積静電密度においては、実施例1～5のいずれにも大きく劣っていることが分かった。

【0035】実施例6～11

活性炭の作製

塩化ビニル系樹脂（PVC）を、チッ素気流下で、600℃で30分間保持して炭化物とした。この炭化物を粉碎したのち、1.6倍重量の水酸化カリウムを添加混合し、Inconel 601製ルツボに入れ、チッ素気流下で、各温度で4時間保持した条件で、アルカリ賦活し、洗浄後、活性炭とした。

【0036】充放電サイクル試験

得られた電極用活性炭85部に、導電材として、デンカブラック〔電気化学工業（株）製〕を10部、結着材として、フッ素樹脂〔三井デュボンフルオロケミカル（株）製、テフロン6J〕を5部添加混合し、これをプレスしてφ20mmの電極を作製した。この電極を、ガラスフィルターをセパレータとして、メチルエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート（MEPY/BF₄）のプロピレンカーボネート溶液（1モル/1リットル）を電解液として用いて、試験セルを組み立てた。このセルで、充電終止電位；3.5V、放電終止電位；0V、充放電電流5mAで充放電を行い、電極中の活性炭の静電容量を測定した。結果を図16に示す。上記と図16から明らかなように、アルカリ賦活の際の水酸化カリウムの添加量、賦活時間を最適化することにより、静電容量が大きく向上することが分かる。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、静電密度に優れた電極用活性炭を確実に得ることが出来る。また、一定の賦活条件のもとで賦活を行うことにより、体積静電容量に特に優れた電極用活性炭が得られるため、エネルギー密度の高いコンデンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電解質中、電解イオンが電極に吸着される様子の概念を示した図である。

【図2】実施例の塩化ビニル系樹脂の焼成温度プロファイルである。

【図3】実施例に用いた塩化ビニル系樹脂の熱重量測定チャートである。

【図4】実施例1の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図5】実施例2の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図6】実施例3の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図7】実施例4の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図8】実施例5の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図9】実施例1～5の電極用活性炭のチッ素ガス吸着法により測定した比表面積と賦活時間の関係を表したチャートである。

【図10】実施例1～5の電極用活性炭を用いた電極の体積電極密度と賦活時間との関係を示したチャートである。

【図11】実施例1～5の電極用活性炭を用いた電極の重量電極密度と賦活時間との関係を示したチャートである。

【図12】比較例1の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図13】比較例2の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図14】比較例3の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

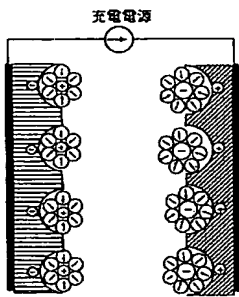
【図15】比較例4の電極用活性炭の細孔分布を表したチャートである。

【図16】実施例6～11の電極用活性炭を用いた電極の賦活温度と活性炭容積あたりの静電容量との関係を示したチャートである。

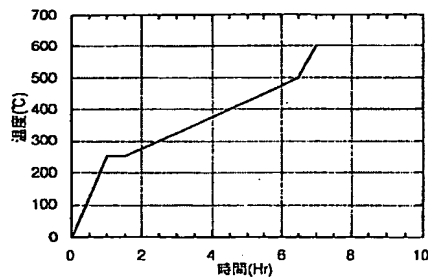
【図17】本発明の電極用活性炭を用いた有機溶媒系電気二重層コンデンサの一例を示す一部断面図構造図である。

【図18】従来の電極用活性炭の、静電容量と比表面積の関係を示すチャートである。

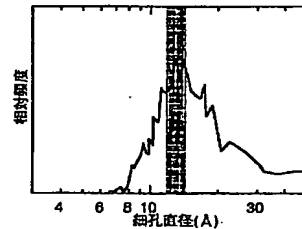
【図1】



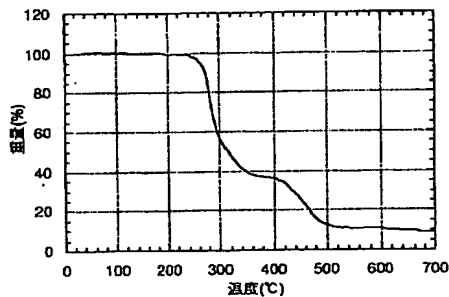
【図2】



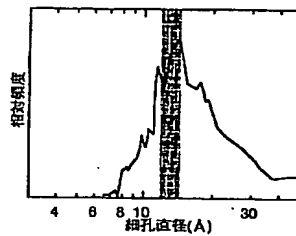
【図4】



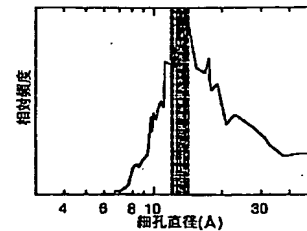
【図3】



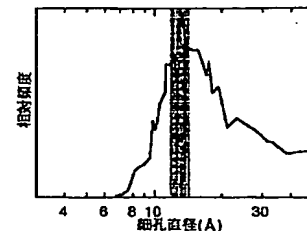
【図5】



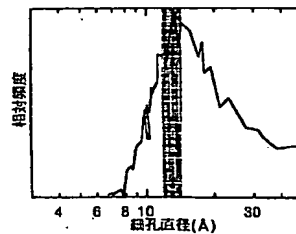
【図6】



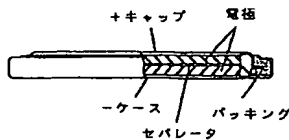
【図7】



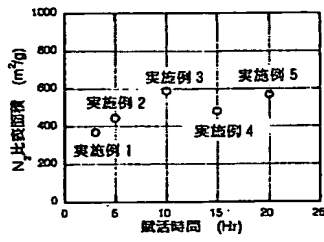
【図8】



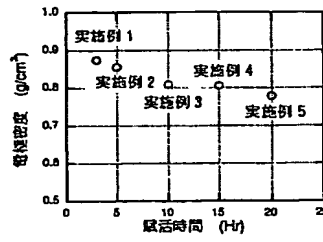
【図17】



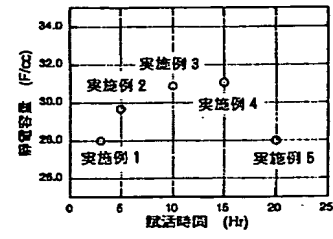
【図9】



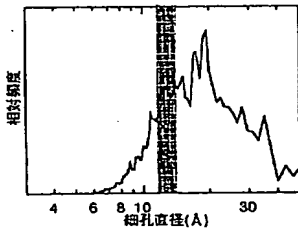
【図10】



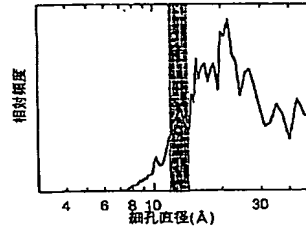
【図11】



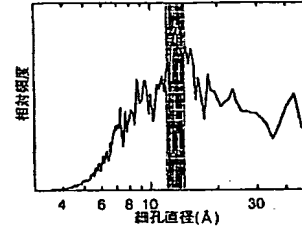
【図12】



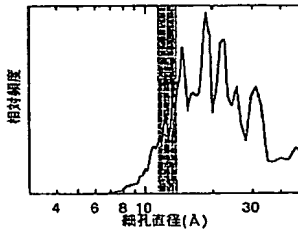
【図13】



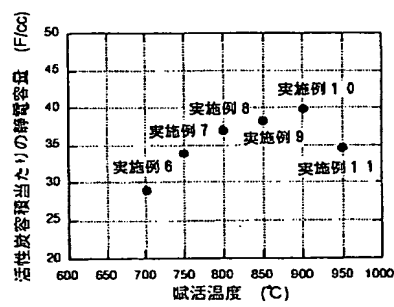
【図14】



【図15】



【図16】



【図18】

